

## COMPOSITION FOR SURFACE TREATMENT OF METAL AND TREATING METHOD

Publication number: JP7145486

Publication date: 1995-06-06

Inventor: SHIYOON II DOORAN

Applicant: NIHON PARKERIZING

Classification:






- international: C23C22/34; C23C22/36; C23C22/80; C23C22/05;  
C23C22/78; (IPC1-7): C23C22/36; C23C22/80

- European: C23C22/34; C23C22/36; C23C22/36A; C23C22/36D;  
C23C22/36H

Application number: JP19940178164 19940729

Priority number(s): US19930100533 19930730

Also published as:

 WO9504169 (A1)  
 EP0713540 (A1)  
 US5449415 (A1)  
 US5427632 (A1)  
 EP0713540 (A0)

more &gt;&gt;

Report a data error here

## Abstract of JP7145486

PURPOSE: To provide a liquid compsn. with which surface of metal material can be treated without using hexavalent chromium by constituting the liquid compsn. of water, specified component, specified amt. of anion and acid component. CONSTITUTION: The water-base compsn. for surface treatment of metals consists of water and the following components. (A) Component comprising  $\geq 0.01$  mol/kg fluorometal acid anions. The anions include F and at least one element selected from Ti, Hf, etc. (B) Component comprising bivalent or quadrivalent cations selected from Co, Mg, etc. (C) Component comprising one kind of anion selected from phosphorus-contg. inorg. oxy-anions by  $\geq 0.015$  mol/kg calculated as phosphorus. (D) Component comprising one kind of compd. selected from  $\geq 0.10\%$  water-soluble org. polymers. (E) Acid component. Thereby, surface of metal material can be treated substantially without using a material which is harmful for environment.

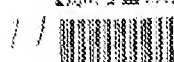
Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



【物件名】

刊行物 8

【添付書類】



刊行物 8

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-145486

(43) 公開日 平成7年(1995)6月8日

(51) Int. Cl.

発明記号

F I

C23C 22/36

22/80

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全1頁)

(21) 出願番号 特願平6-178164

(22) 出願日 平成6年(1994)7月29日

(31) 優先権主張番号 1 0 0 5 3 3

(32) 優先日 1993年7月30日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 000229597

日本パーカライジング株式会社

東京都中央区日本橋1丁目15番1号

(72) 発明者 ショーン イー、ドーラン

アメリカ合衆国、ミシガン 48312、スタ

ーリング ハイッ、ウディカ ロード 37

934

(74) 代理人 弁理士 石田 敏 (外3名)

(54) 【発明の名称】 金属表面処理用組成物および処理方法

(57) 【要約】

【目的】 従来のクロメート化成被覆と同等の耐食性を有し、クロメートを含まない金属表面処理組成物および処理方法の提供。

【構成】 下記成分：(A) F原子と、Ti, Zr, Hf, Si, Bの1種以上の原子と、必要により、イオン化性水素原子、および/又は1以上の酸基原子とを有するアニオンからなる成分、(B) Co, Mg, Mn, Zn, Ni, Sn, Zr, Fe, Cuの1種以上からなる成分、但し、成分(B)のカチオン数/成分(A)のアニオン数比=1:5以上、(C) P-含有無機オキシアニオンおよび/又はホスホン酸アニオンからなる成分、

(D) 水溶性および水分散性ポリマーおよびポリマー形成性樹脂の1種以上からなる成分、および (E) この組成物のpHを0.5~5.0にするに足る量の酸成分、を含む水性組成物により金属表面上に被覆層を形成する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 水と、下記成分：

(A) 0.010モル/kg以上のフルオロ金属酸アニオンからなる成分、但し、このアニオンの各々は、

(i) 4個以上のフッ素原子、および(ii) チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ケイ素、アルミニウム、およびボウ素からなる群から選ばれた元素の1個以上の原子を含む。

(B) コバルト、マグネシウム、マンガン、亜鉛、ニッケル、銅、銀、ジルコニウム、鉄、およびストロンチウムからなる群から選ばれた2個又は4個のカチオンからなる成分、但し、このカチオン成分(B)の全カチオン数の、前記フルオロ金属酸アニオン成分(A)の全アニオン数に対する比が1:5以上但し、3:1以下である。

(C) りんに換算して0.015モル/kg以上の、りん含有無機オキシアニオンおよびホスホン酸アニオンからなる群から選ばれた少なくとも1種のアニオンからなる成分。

(D) 0.10%以上の、水溶性有機ポリマー、水分散性有機ポリマーおよびポリマー形成性樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種からなる成分、但し、この成分(D)の固形分含有量の、前記フルオロ金属酸アニオン成分(A)の固形分含有量の比が1:2~3:1の範囲内にある。および

(E) 酸成分、

を含む、金属表面処理用水性液状組成物。

【請求項2】 前記成分(A)が、フルオロチタン酸アニオンおよびフルオロジルコニウム酸アニオンから選ばれた少なくとも1種からなり、

前記成分(B)の60%以上が、コバルト、ニッケル、マンガンおよびマグネシウムからなる群から選ばれた元素のカチオンであり、この成分(B)中の全カチオン数の、前記成分(A)中の全アニオン数に対する比が、

1:5以上但し、3:2以下であり、

前記成分(C)が、オルソりん酸アニオン、亜りん酸アニオン、次亜りん酸アニオン、ホスホン酸アニオン、およびピロりん酸アニオンから選ばれた少なくとも1員からなり、そして前記成分(D)が、エポキシ樹脂、アミノプラスチック樹脂、タンニン、フェノールホルムアルデヒド樹脂、および、ビニルフェノールのポリマー（但し、そのフェノール環にこのポリマーを少なくとも1%の水溶性又は水分散性にするのに十分な量のアルキルアミノメチル基又は置換アルキルアミノメチル基が置換されているもの）から選ばれた少なくとも1種からなり、

この成分(D)中の有機ポリマー又はポリマー形成性樹脂の固形分含有量の、前記成分(A)中の固形分含有量に対する比が、0.75:1.0~1.9:1.0の範囲内にある。請求項1に記載の水性液状組成物。

【請求項3】 下記工程：(1) 水と、下記成分：

(A) フルオロ金属酸アニオンからなる成分、但し、このアニオンの各々は、

(i) 4個以上のフッ素原子、および(ii) チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ケイ素、アルミニウム、およびボウ素からなる群から選ばれた元素の1個以上の原子を含む。

(B) コバルト、マグネシウム、マンガン、亜鉛、ニッケル、銅、銀、ジルコニウム、鉄、およびストロンチウムからなる群から選ばれた2個又は4個のカチオンからなる成分、但し、このカチオン成分(B)の全カチオン数の、前記フルオロ金属酸アニオン成分(A)の全アニオン数に対する比が1:5以上かつ3:1以下である。

(C) りん含有無機オキシアニオンおよびホスホン酸アニオンからなる群から選ばれた少なくとも1種のアニオンからなる成分。

(D) 水溶性有機ポリマー、水分散性有機ポリマーおよびポリマー形成性樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種からなる成分、および

(E) 酸成分

を含む液状組成物において、前記酸成分(E)の量を、前記液状組成物のpH値を0.5~5.0に調整するのに十分な量とし、この液状組成物を、金属材料表面に、実質的に均一な被覆層を形成するように被覆する工程および(ii) 前記工程(i)により、前記金属材料の表面に形成された被覆層を、中間工程により乾膜を形成する工程を含む、金属材料の表面を処理する方法。

【請求項4】 前記金属材料が冷間圧延鋼材であり、かつ前記工程(ii)により形成された乾燥被覆層の量が5~500mg/m<sup>2</sup>の範囲内にある。請求項3に記載の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は金属材料の表面を処理して、化成被覆層を形成する酸性水性液状組成物および処理方法に関するものであり、前記化成被覆層は、次の用途のためのすぐれた基層を形成するものである。本発明は、鉄鋼材料、および亜鉛めっき鉄鋼材料、亜鉛材料および50原子%以上の亜鉛を含む亜鉛合金材料、並びにアルミニウム材料および50原子%以上のアルミニウムを含むアルミニウム合金材料を処理するのに好適なものである。この金属材料表面は、鉄を主成分として含む材料からなるものであることが好ましく、また、冷間圧延鋼材からなるものであることが最も好ましい。

## 【0002】

【従来の技術】 先行技術において本発明と同一の目的を達成するために有用な、きわめて多くの材料が示されている。しかし、その多くは環境上好ましくない6価のクロムを含むものである。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、6価のクロ

( 3 )

特開平7-145486

ム、および他の材料、例えばフェリシアン化物などのように環境に害を与える材料を、高質的に使用することなく、金属材料表面を処理し得る組成物および処理方法を提供しようとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】下記に詳しく述べる組成物を、金属材料表面に、十分高い温度で、十分長い時間だけ密着させることにより、特に塗料又はラッカーなどのような有機バインダー含有保護被覆層により従来の被覆処理を施された活性金属材料表面、特に、鉄鋼材料およびその他の鉄含有材料の表面にすぐれた耐食性を付与することができることを見出された。この組成物を、処理されるべき金属材料の表面にほぼ均一な層を形成するように塗布し、次に、これを前記金属材料表面上において、すばい乾燥を施すことなく、乾燥することが好ましい。

【0005】本発明に係る金属表面処理用水性液体組成物は、水と、下記成分：

(A) 0.010モル/kg以上のフルオロ金属酸アニオンからなる成分、但し、このアニオンの各々は、(i) 4個以上のフッ素原子、および(ii) チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ケイ素、アルミニウム、およびホウ素からなる群から選ばれた元素の1個以上の原子を含む、

(B) コバルト、マグネシウム、マンガン、亜鉛、ニッケル、銅、ジルコニウム、鉄、およびストロンチウムからなる群から選ばれた2個又は4個のカチオンからなる成分、但し、このカチオン成分(B)の全カチオン数の、前記フルオロ金属酸アニオン成分(A)の全アニオン数に対する比が1:5以上とし、3:1以下である、

(C) リンに換算して0.015モル/kg以上の、りん含有無機オキシアニオンおよびりん酸アニオンからなる群から選ばれた少なくとも1種のアニオンからなる成分、

(D) 0.10%以上の、水溶性有機ポリマー、水分散性有機ポリマーおよびポリマー形成性樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種からなる成分、但し、この成分(D)の固形分含有量の、前記フルオロ金属酸アニオン成分(A)の固形分含有量の比が1:2~3:1の範囲内にある、および

(E) 酸成分、を含むものである。

【0006】本発明の水性液体組成物において、前記フルオロ金属酸アニオン成分(A)のアニオンは、さらに(iii) イオン化性水素原子および(iv) 酸素原子からなる群から選ばれた少なくとも1員を有しているもよい。

【0007】本発明の水性液体組成物は、さらに下記追加成分：

(F) 溶解された酸化剤からなる成分、および

(G) 溶解又は分散され、かつ沈着に対し安定化された錯化合物からなる成分、但し、この錯化合物は前記フルオロ金属酸アニオン成分(A)の一部分と、金属元素およびメタロイド元素、並びに、これら金属およびメタロイド元素の酸化物、水酸化物、および炭酸塩からなる群から選ばれた少なくとも1種の材料との反応により得られたものであり、この反応生成物は前記カチオン成分(B)の一部分として溶液中に存在するものとは異なるものである、から選ばれた1種以上を含んでいてもよい。

【0008】本発明の上記水性液体組成物の実施態様(a)において、前記成分(A)が、フルオロチタン酸アニオンおよびフルオロジルコニウム酸アニオンから選ばれた少なくとも1種からなり、前記成分(B)の50%以上が、コバルト、ニッケル、マンガンおよびマグネシウムからなる群から選ばれた元素のカチオンであり、この成分(B)中の全カチオン数の、前記成分(A)中の全アニオン数に対する比が、1:5以上とし、5:2以下であり、前記成分(C)が、オルソりん酸アニオン、亜りん酸アニオン、ピロりん酸アニオン、ホスホン酸アニオン、およびピロりん酸アニオンから選ばれた少なくとも1員からなり、そして、前記成分(D)が、ニガキ樹脂、アミノプラスチック樹脂、タンニン、フェノールホルムアルデヒド樹脂、および、ビニルフェノール(但し、そのフェノール環に十分な量のアルキルアミノメチル基又は置換アルキルアミノメチル基が置換され、少なくとも1%の水溶性又は水分散性を有するもの)のポリマーから選ばれた少なくとも1種からなり、この成分(D)中の有機ポリマー又はポリマー形成性樹脂の固形分含有量の、前記成分(A)中の固形分含有量に対する比が、0.75:1.0~1.9:1.0の範囲内にある、ことが好ましい。

【0009】本発明の水性液体組成物の実施態様(b)において、前記成分(A)がフルオロチタン酸アニオンからなり、前記成分(B)の50%以上が、コバルト、ニッケルおよびマンガンからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素のカチオンからなり、この成分(B)中の全カチオン数の、前記成分(A)中の全アニオン数に対する比が1:3以上、かつ1.0:7以下であり、前記成分(C)の量が、りんに換算して、0.30~0.75モル/kgであり、前記成分(D)が、ニガキ樹脂並びに、一般式： $y-(N-R^1-N-R^2)$ アミノメチル-4-ヒドロキシステレン(但し、式中yは、2、3、5又は6の整数を表わし、R<sup>1</sup>は1~4炭素原子を含むアルキル基を表わし、かつR<sup>2</sup>は一般式： $H(CH_2)_nOH$ 、 $CH_3-$ (式中nは1~7の整数を表わす)で表わされる置換基を表わす)の1種以上のポリマー、およびコポリマーから選ばれた1種以上からなり、前記置換ステレンポリマーは700~70、000の範囲内

の平均分子量を有するものであり、前記成分(D)の濃度は4、5〜7、5%であり、かつ前記成分(D)中の有機ポリマーおよびポリマー形成性樹脂の固形分含有量の、前記成分(A)中の固形分含有量に対する比が、0.90:1.0〜1.5:1.0の範囲内にあることが好ましい。

【0010】本発明に係る金属表面の処理方法は、

下記工程:(I)水と、下記成分:

(A)フルオロ金属酸アニオンからなる成分、但し、このアニオンの各々は、(i)4個以上のフッ素原子、および(ii)チタン、ジルコニウム、ハフニウム、タングステム、アルミニウム、およびボロンからなる群から選ばれた元素の1個以上の原子を含む、

(B)コバルト、マグネシウム、マンガン、亜鉛、ニッケル、銅、銀、ジルコニウム、鉄、およびストロンチウムからなる群から選ばれた2個又は4個のカチオンからなる成分、但し、このカチオン成分(B)の全カチオン数の、前記フルオロ金属酸アニオン成分(A)の全アニオン数に対する比が1:5以上かつ3:1以下である、

(C)りん含有無機オキシアニオンおよびりん酸アニオンからなる群から選ばれた少なくとも1種のアニオンからなる成分、

(D)水溶性有機ポリマー、水分散性有機ポリマーおよびポリマー形成性樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種からなる成分、および

(E)酸成分

を含む、液状組成物において、前記酸成分(E)の量を、前記液状組成物のpH値を0.5〜3.0に調整するのに十分な量とし、この液状組成物を、金属材料表面に、実質的に均一な被覆層を形成するように被覆する工程および(ii)前記工程(I)により、前記金属材料の表面上に形成された被覆層を、中間すゝき洗いなしで乾燥する工程、を含むものである。

【0011】本発明の処理方法において、前記液状組成物の前記フルオロ金属酸アニオン成分(A)のアニオンは、さらに(iii)イオン化性水素原子および(iv)酸素原子からなる群から選ばれた少なくとも1員を有しているもよい。

【0012】本発明方法において、前記液状組成物がさらに下記追加成分:

(F)溶解された酸化剤からなる成分、および

(G)溶解又は分散され、かつ成膜に対し安定化された錯化合物からなる成分、但し、この錯化合物は前記フルオロ金属酸アニオン成分(A)の一部分と、金属元素およびメタロイド元素、並びに、これら金属およびメタロイド元素の酸化物、水酸化物、および炭酸塩からなる群から選ばれた少なくとも1種の材料との反応により得られたものであり、この反応生成物は前記カチオン成分(B)の一部分として溶液中に存在するものとは異なるものである、から選ばれた1種以上を含んでいてもよ

い、

【0013】本発明の処理方法の一実施態様における前記工程(I)に用いられる液状組成物において、前記成分(A)の濃度が0.010モル/kg以上であり、前記成分(B)中の全カチオン数の、前記成分(A)中の全アニオン数に対する比が、1:5以上、但し、3:1以下であり、前記成分(C)の濃度が、りんに換算して、0.015モル/kg以上であり、そして前記成分(D)の濃度が0.10%以上であることが好ましい。

【0014】本発明の処理方法における前記工程(I)に用いられる前記液状組成物において、前記成分(A)が、フルオロチタン酸アニオンおよびフルオロジルコン酸アニオンから選ばれた少なくとも1種からなり、かつ前記成分(A)の濃度が0.020モル/kg以上であり、前記成分(B)の60%以上が、コバルト、ニッケル、マンガンおよびマグネシウムからなる群から選ばれた元素のカチオンであり、この成分(B)中の全カチオン数の、前記成分(A)中の全アニオン数の比が1:3以上かつ5:2以下であり、前記成分(C)が、オルソりん酸アニオン、亜りん酸アニオン、次亜りん酸アニオン、ホスホン酸アニオン、およびピロリン酸アニオンから選ばれた少なくとも1員からなり、かつ、この成分

(C)の濃度が、りんに換算し、0.030モル/kg以上であり、そして前記成分(D)が、エポキシ樹脂、アミノプラスト樹脂、タリニン、フェノールホルムアルデヒド樹脂、および、ビニルフェノール(但し、そのフェノール環に十分な量のアルキルアミノメチル基又は置換アルキルアミノメチル基が置換され、少なくとも1%の水溶性又は水分散性を有するもの)のポリマー、から選ばれた少なくとも1種からなり、この成分(D)中の有機ポリマー又はポリマー形成性樹脂の固形分含有量の、前記成分(A)中の固形分含有量に対する比が1:2〜3:1の範囲内にあり、かつ前記成分(D)の濃度が0.20%以上であることが好ましい。

【0015】本発明の処理方法の前記工程(I)に用いられる前記液状組成物において、前記成分(A)の濃度が0.026モル/kg以上であり、前記成分(B)が、コバルト、ニッケルおよびマンガンからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素のカチオンからなり、この成分(B)中の全カチオン数の、前記成分(A)中の全アニオン数に対する比が1:3以上、但し10:7以下であり、前記成分(C)の濃度が、りんに換算して、0.0380モル/kg以上であり、前記成分(D)が、エポキシ樹脂並びに、一般式:  $y-(N-R^1-N-R^2-AminoMethyl)-4-Hydroxystyrene$  (但し、yは、2、3、5又は6の整数を表わし、 $R^1$ は1〜4炭素原子を含むアルキル基を表わし、かつ $R^2$ は一般式:  $H(CH_2O)_nCH_2-$  (式中、nは1〜7の整数を表わす)で表わされる置換基を表わす)の1種以上のポリマー、およびコポリマーから選ばれた1種以上からな

(5)

特開平7-145485

り、前記置換スチレンポリマーは700〜70,000の範囲内の平均分子量を有するものであり、前記成分(D)中の有機ポリマーおよびポリマー形成性樹脂の固形分含有量の、前記成分(A)中の固形分含有量に対する比が、0.75:1.0〜1.9:1.0の範囲内にあり、かつ前記成分(D)の濃度は0.25%以上であることが好ましい。

【0016】本発明の処理方法の前記工程(I)に用いられる液状組成物において、前記成分(A)の濃度が、0.032モル/kg以上であり、前記成分(B)中の全カチオン数の、前記成分(A)中の全アニオン数に対する比が2:5以上、但し5:4以下であり、前記成分(C)の濃度が、りんに換算して0.045モル/kg以下であり、そして前記成分(D)が、前記一般式:  $\gamma-(N-R^1-N-R^1-アミノメチル)-4-ヒドロキシスチレン$  (但し、式中 $\gamma$ は2, 3, 5, 又は8の整数を表わし、 $R^1$ はメチル基を表わし、 $R^2$ は一般式:

$(H(CHOH)_n, CH_2-)$  (但し、式中 $n$ は4〜6の整数を表わす)で表わされる置換基を表わす)の1種以上のポリマーおよびコポリマーから選ばれた1種以上からなり、前記置換スチレンポリマーは3000〜20,000の範囲内の平均分子量を有するものであり、前記成分(D)中の有機ポリマーおよびポリマー形成性樹脂の固形分含有量の、前記成分(A)中の固形分含有量に対する比が、0.90:1〜1.8:1の範囲内にあり、かつ前記成分(D)の濃度が0.35%以上であることが好ましい。

【0017】本発明の処理方法の前記工程(I)に用いられる前記液状組成物において、前記成分(B)中の全カチオン数の、前記成分(A)中の全アニオン数に対する比が2:5以上、但し1.1:1.0以下であり、かつ前記成分(D)中の、前記有機ポリマーおよびポリマー形成性樹脂の固形分含有量の、前記成分(A)の固形分含有量に対する比が、1.07:1〜1.47:1の範囲内にあることが好ましい。

【0018】本発明の処理方法において、前記金属材料が冷間圧延鋼材であり、かつ前記工程(II)により形成された処理被覆層の量が5〜500mg/m<sup>2</sup>の範囲内にあることが好ましい。

【0019】本発明の処理方法は、前記工程(I)および(II)に加えて、(III)前記工程(I)前に、前記金属材料表面を洗浄する工程、および(IV)前記工程(II)の後に、前記処理された金属材料表面を、有機バインダーを含む保護被覆層により被覆する工程を含んでいてもよい。

【0020】上記の成分は、そのすべてが別々の化学物質から得られるものである必要はない。例えば、フルオロ金属酸アニオンおよびりん含有アニオンは、ともに対応する酸の形で添加されることが好ましく、また、成分(B)用酸のあるもの、一般にはその全部についても

同様である。また、本発明組成物の酸性が十分に高く、かつこの組成物と接触する基体が、鉄を生成分として含む場合、成分(B)は、基体から溶出した鉄により構成されてもよい。この液状組成物が最初に基体と接触する場合には、成分(B)は、この液状組成物中に存在していなくてもよい。

【0021】本発明の種々の実施態様は、金属処理に直接用いられる実用組成物、水により希釈して上記実用組成物を調製することができる濃縮物、本発明の組成物により金属を処理する方法、並びに、例えば前洗浄およびブスグ洗いなどのように、それ自身既知の追加工程を含む広義の方法を含むものであって、前記広義の方法は、特に有益な次の工程をなす塗装工程、又は同様のオーバーコート工程を含み、このオーバーコート工程は、本発明の鉄粉の実施態様に従って処理された金属表面を被覆する有機バインダー含有保護被覆層を形成するものである。本発明の方法により処理された表面を有する製品(物品)もまた、本発明の範囲内に含まれる。

【0022】特許請求の範囲および実施例、又は本願明細書に特別に記載された事項を除き、材料の量、又は反応および/又は使用の条件を示す記載中の数値は、すべて、本発明の範囲を最も広く解するように、それに近似する範囲を含むものと解すべきである。一般に明細書に記載の数値的限定の範囲内で実施することが好ましい。また、特に断りがない限り、「パーセント」、「部」、および「比」の値は、重量に基づくものであり、用語「ポリマー」はオリゴマーを包含するものであり、また本発明に関し、所期の目的を達成するために適当な、又は好ましい材料の群(グループ又はクラス)に関する記載は、当該群のメンバーの適宜の2以上の混合物も、それらと同等に好適なもの、又は好ましいものであることを包含し、化学用語による構成成分の記載は、明細書中に記載された組み合わせのいずれかへの添加のときの成分に関連するものであって、それは、混合されたときの混合物の成分間の化学的相互作用を必ずしも排除するものでなく、イオンの状態にある材料の詳細な記載は全体として、その組成物を、電気的に中性化するために十分な量の反対イオンが存在する場合を包含し、従って、示唆的に記載された対イオンは、イオン状態にあることが明確に特定された他の対イオンからできるだけ選択されることが好ましく、また、このような対イオンは、本発明の前記目的を損うように作用する対イオンを除き、自由に選択されてもよい。また、用語「モル」およびその変数は、元素状、イオン状、および、存在する原子の数および種類により規定された化学種、および分子が十分に規定されている化合物に適用されるものである。

【0023】

【作用】種々の理由により、上述のように規定された本発明に係る組成物は、従来技術において、本発明と同様の目的に用いられた組成物に用いられている種々の成分



を浸漬物に含まないことが好ましい。特に、本発明の組成物が、本発明方法により、金属材料の表面に直接接触する場合、この組成物中に含まれる下記成分、すなわち6価のクロム、フェリシアン化物、フェロシアン化物、硫酸塩および硫酸、モリブデン又はタングステンを含むアニオン、アルカリ金属カチオンおよびアンモニウムカチオン、ピラゾール化合物、砂糖、グルコン酸およびその塩、グリセリン、α-グルコヘプタン酸およびその塩、並びにミオイノシトールりん酸エステルおよびその塩の各々は、1.0%以下、0.35%以下、0.10%以下、0.08%以下、0.04%以下、0.02%以下、0.01%以下、0.001%以下、又は、0.0002%以下であることが好ましく、この好ましさは、上記数値が小さくなる程増大する。

【0024】さらに、本発明の処理方法において、上述のように、金属材料表面上に塗布された組成物層の乾燥以外の追加工程を含む場合、これらの追加工程において、当該金属材料表面に接触する組成物の6価のクロム含有率は、1.0%以下、0.35%以下、0.10%以下、0.08%以下、0.04%以下、0.02%以下、0.01%以下、0.003%以下、0.001%以下、又は0.0002%以下であることが好ましく、この好ましさは、上記数値が小さくなる程増大する。但し、有機バインダーを含む最終保護被覆系、さらに詳しく述べるならば、下塗コートを含む最終保護被覆系は、その成分として6価のクロムを含んでいてもよい。このような保護被覆層中の上記の6価クロムは、一般に有機バインダーにより密閉に閉じ込められ、それによって環境に対する強いインパクトが回避される。

【0025】本発明の一実施形態において、上述のような酸性水性組成物が、金属材料表面に塗布され、この表面上で短時間内に乾燥されることが好ましい。本発明方法を促進するために加熱が用いられる場合、金属材料表面に前記酸性組成物を塗布する工程と、この表面上において、前記酸性組成物層を乾燥する工程との時間は、25秒以内、15秒以内、9秒以内、7秒以内、4秒以内、3秒以内、1.8秒以内、1.0秒以内、又は0.7秒以内であることが好ましく、この時間は、短かい程好ましい。本発明方法を急速に完了するためには、本発明方法に用いられる酸性水性組成物を、加熱した金属材料表面に塗布することが好ましい。この場合、金属材料表面を清浄化し、熱水によりすすぎ洗った後、本発明の水性組成物により処理する前のきわめて短時間内に、赤外線加熱又はマイクロウェーブ照射加熱、および/又は、圧熱(対流)加熱を施し、それによって塗布された被覆層を、きわめて急速に乾燥する。このような操作において、金属材料表面の最高温度は、30~200℃の範囲内にすることが好ましく、40~90℃の範囲内にすることがより好ましい。

【0026】許容し得る経済的コストにおいて、ゆった

りした時間を要し得る場合、技術的効果において同等であり、かつ満足し得る本発明の他の実施形態においては、本発明の組成物を金属材料表面に塗布し、40℃以下の温度で乾燥させてもよい。この場合、急速乾燥に関しては、具体的利点は全くない。

【0027】本発明に係る処理方法の有効性は、主として、処理された表面の単位面積当りの活性成分の合計乾燥量に依存し、かつ、使用された酸性水性組成物の濃度よりは、むしろ活性成分の特性およびこれらの相互の比率に依存する。よって、被覆されるべき表面が、連続している平坦なシート、又はコイルであり、ロールコーダのような精密に制御可能な被覆技法が使用される場合には、直接塗布に、濃縮組成物を、単位面積当り比較的小容量で有効に使用してもよい。他方、被覆被覆の種類のによっては、ほぼ同量の活性成分を含むより粘固な被覆液を造すために、酸性水性組成物をより希釈して用いることが上記と同様に有効なことがある。一般的指針として、実用組成物が、この組成物全量に対して、成分

(A)を、0.010モル/kg以上、0.020モル/kg以上、0.025モル/kg以上、又は0.032モル/kg以上の濃度で含むことが好ましく、成分(C)を、りんに換算して、0.015モル/kg以上、0.030モル/kg以上、0.035モル/kg以上、又は0.045モル/kg以上の濃度で含むことが好ましく、かつ、成分(D)を、0.10%以上、0.20%以上、0.25%以上、又は0.35%以上の固形分含有量で含むことが好ましく、上記数値は、その記載順に大きくなる程好ましい。実用組成物の使用に際し、特に本発明の処理方法により、金属材料の表面上に形成された実用組成物の、比較的薄く、かつ均一な皮膜(フィルム)の測定するために、被覆の制御が十分正確に行われるときには、一般に、これらの活性成分を、5~10倍の量で含む実用組成物を使用することが、十分に実用的である。

【0028】本発明により塗布される組成物の量は、合計量(乾燥後)が処理される表面に対し、5~500mg/m<sup>2</sup>になるように設定されることが好ましく、10~400mg/m<sup>2</sup>であることがより好ましく、50~300mg/m<sup>2</sup>であることがさらに好ましい。本発明方法により形成される保護皮膜の合計量を適宜にモニターしてもよく、また、上記のように定義された成分(A)のアニオン中の金属原子の合計重量又は質量を測定することにより制御してもよい。これらの金属原子の量を、当業者に知られている数種の適宜な分析技法のいずれかにより測定してもよい。一般に最も信頼性の高い測定方法は、被覆された基体の所定面積から採取された被覆層を溶解し、得られた溶液中の目標金属の含有量を測定することを含むものである。上記合計量は、成分(A)中の金属の量と、乾燥後に残留している全組成物の合計量との間の既知の関係から算出することができる。

【0029】直接実用組成物として、又はより希釈され



( 7 )

特開平7-145488

11

12

た実用組成物を調製するための活性成分の供給源として、本発明に使用すべき有機酸性水性組成物において、上述の成分(A)の濃度は0.15~1.0モル/kgであることが好ましく、0.30~0.75モル/kgであることがより好ましい。

【0030】上記に規定された成分(C)は、組成物中に存在し得る下記無機酸およびその塩のすべてを包含するものとして理解すべきである。次亜リン酸(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)、オルソリン酸(H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>)、ピロリン酸(H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、オルソリン酸(H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>)、トリポリリン酸(H<sub>3</sub>P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)、および一般式:

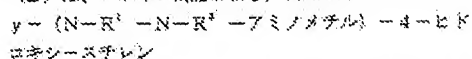


(但し、式中nは3より大きい正の整数を表わす)により表わされるさらに結合したリン酸。また、成分(C)は、すべてのホスホン酸およびその塩を包含する。有機組成物において、全組成物中の成分(C)の濃度は、リンに換算して、0.15~1.0モル/kgであることが好ましく、0.30~0.75モル/kgであることがより好ましい。

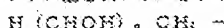
【0031】一般に、成分(C)には、無機リン酸塩、特にオルソリン酸塩、亜リン酸塩、次亜リン酸塩、および/またはピロリン酸塩が好ましく、オルソリン酸塩が特に好ましい。その理由は、これらがより経済的であるからである。ホスホン酸塩も成分(C)に該当するものであり、程度がきわめて高い水とともに用いるときに有利である。その理由は、ホスホン酸塩が、カルシウムイオンに対し、より有効なキレート剤であるからである。5未満の原子価を有するリンを含む酸塩およびその塩の酸化剤に対する安定性は、他のものよりも低く、従ってこれらは、酸化剤を含む本発明の組成物にはあまり好ましくないものである。

【0032】成分(D)は、好ましくは、"エポキシ樹脂、アミノプラスチック(例えば、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、および尿素-ホルムアルデヒド樹脂)、タンニン樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、および、ビニルフェノールのポリマーであって、そのフェノール環上に、このポリマーを水溶性又は水分散性にするのに十分な量のアルキルアミノメチル基又は置換アルキルアミノメチル基を有するもの、などからなる群から選ばれることが好ましい。より好ましくは、成分

(D)は、エポキシ樹脂および/又は式:



(但し、式中、yは、2、3、5、又は6を表わし、R<sup>1</sup>は、1~4炭素原子を有するアルキル基、好ましくはメチル基を表わし、そしてR<sup>2</sup>は、式:



(但し、式中、nは1~7の整数、好ましくは3~5の整数である)の基を表わす)により表わされる1種以上のステレン化合物のポリマーおよび/又はコポリマーが

ら選ばれ、上記ステレン化合物のポリマーおよびコポリマーから選ばれることが最も好ましい。これらのポリマーの平均分子量は、700~70,000の範囲内にあることが好ましく、3,000~20,000であることがより好ましい。

【0033】成分(D)の濃度は、1.0~10%であることが好ましく、4.5~7.5%であることがより好ましい。

【0034】成分(F)が用いられる場合、成分(F)は、組成物1リットル当りのその酸化当量が、好ましくは、0.5~15%の過酸化水素、より好ましくは1.0~9.0%の過酸化水素を含む組成物の酸化当量に等しくなる濃度で、本発明に係る実用組成物中に含まれることが好ましい。(ここで用いられている用語「酸化当量」とは、酸化剤のグラム数を、この酸化剤のグラム当量で除した値に等しいものである。酸化剤の当量値は、当該酸化剤のグラム分子量を、この酸化剤分子が酸化剤として作用したときに、この酸化剤分子中の、原子数を表わす全原子の原子数の変化値により除した値であり、通常、変化する原子数は、過酸化水素における酸素のよ

うに、1元素のみである。)

【0035】成分(G)に関し、前記用語「沈降に対する安定性」とは、この成分(G)を含む組成物が、25℃において、好ましくは100時間、より好ましくは1000時間貯蔵されたとき、明瞭な液相中に、視覚的に検知し得る沈降又は分離が発生しないことを意味する。

成分(G)の原料は、成分(A)の全部、又は一部を含む水性組成物に、金属元素および/又はメタロイド元素、又はそれらの酸化物、水酸化物、および/又は炭酸塩の1種以上を添加することによって調製されたものであってもよい。通常、上記添加と同時に、それに伴う化学反応が發生し、添加された上記元素、酸化物、水酸化物、又は炭酸塩が、可溶性化合物に変換される。この可溶性化合物の生成反応は、組成物を加熱、又は攪拌又は他のかきまぜにより促進することができる。また、可溶性化合物の生成は、組成物中に適当な酸化剤、例えば過酸化水素およびフッ化物を存在させることにより助長される。有機組成物が用いられるときには、成分(G)の量は、前記金属元素、メタロイド元素又は、その化学量論的当量の酸化物、水酸化物、又は炭酸塩を、有機組成物の極限全量に対し、50/1000以下、20/1000以下、12/1000以下、8/1000以下、5/1000以下、又は4/1000以下の量で、前記有機組成物に添加することにより生成した量よりも多くないことが好ましく、この量は、上記の順に小さくなる程より好ましい。別に、成分(G)が有機組成物に用いられたとき、その量は、前記金属又はメタロイド元素又はその化学量論的当量の酸化物、水酸化物、又は炭酸塩が、前記有機組成物の極限全量に対して、0.1/1000以上、0.20/1000以上、0.50/1000以上、又は1.0/1000以上の量で前記有機組

50

組成物に添加することによって生成する量と同量以上であることが好ましく、この量は上記の順に、大きくなる程好ましい。

【0035】本発明に係る実用組成物は、金属加工片に塗布され、その上で適宜な方法により、乾燥されてもよく、この方法は、いずれも当業者に容易に明白なものである。例えば、金属を、液状皮膜（フィルム）により被覆することは、この金属表面を、容器中の液状組成物中に浸漬する方法、その表面上に組成物をスプレーする方法、容器中の液状組成物に浸漬されている下部ローラーと、その上の上部ローラーとの間を、前述金属表面を通過させる方法、その他の方法、およびこれらの方法の複合方法により実施できる。乾燥前に、金属表面上に残留するような液状組成物の過剰分は、乾燥前に、適宜な方法、例えば、重力の影響下における流下排液法、ロール間絞り方法その他のいづれかにより、除去してもよい。乾燥は、熱風乾燥炉、赤外線照射、マイクロウェーブ加熱のような適宜の方法により行われてもよい。

【0036】シート、コイルストックのような扁平な、特に連続扁平加工片に対しては、各種適宜な配列により記載されたローラーにより塗布を施し、次に引取工程において乾燥を施すことが一般に好ましい。液状組成物の塗布の際の速度は、組成物が液状にあるいずれの速度であってもよいが、ローラー被覆法による塗布の利便性と経済性を考慮すれば、一般に室温、例えば20℃～30℃であることが好ましい。コイルの連続加工の場合、その多くは、迅速工程が好ましく、かつこのような場合、赤外線照射加熱で乾燥し、それにより上述の範囲内の金属ピーク温度を達成することが一般に好ましい。

【0037】他の態様において、特に、基体の形状が、ロール被覆に適していない場合、組成物を基体の表面にスプレーし、基体上で乾燥させてもよく、この操作サイクルを、被覆層の厚さが所望値（一般には $\mu\text{g}/\text{m}^2$ の単位で測定される）に達するまで、繰り返してもよい。この種の操作においては、実用組成物の塗布間における金属基体表面の温度が、20～300℃であることが好ましく、30～100℃であることがより好ましく、30～90℃であることがより一層好ましい。

【0038】好ましくは、本発明方法により処理される金属材料表面は、まず汚染物、特に有機汚染物および異種金属粉末、および/又はそれらを含むものを洗浄し浄化される。このような浄化は、当業者におかれ、かつ処理すべき金属基体の特定種類に適合した方法により達成される。例えば、亜鉛めっき鋼材表面については、この基体を、従来の加熱したアルカリ性クリーナーで洗浄し、熱水で十分に洗い、乾かし、乾燥することが最も好ましい。アルミニウム材については、前述の酸性水性組成物と接触させる前に、処理すべき表面を、まず、従来の加熱したアルカリ性クリーナーと接触させ、次に熱水により十分に洗い、必要により、中性化用酸リンス

と接触させることが最も好ましい。

【0039】本発明は、次の工程において、本発明による処理方法により形成された表面上に、塗料、ラッカー、その他のような従来の有機保護被覆を施すことにより、さらに保護されるべき表面を処理するのに特に好適なものである。

【0040】

【実施例】本発明を、下記実施例を、比較例と対比しながらさらに説明する。但し、下記実施例は、本発明の範囲を限定するものではない。

【0041】実施例1～16、17a、17b、18～20および比較例21a、21b、および21c

#### 濃縮組成物の調製

濃縮組成物の組成を、表1および表2に示す。多くの実施例において、成分(D)として使用された置換ビニルフェノールのポリマーは、米国特許第4,963,596号明細書、11欄39～52行の記載に基づいて調製された。その溶液は、30%のポリマー固形分と、残余量の水を含むものであった。この溶液を、下記において、「アミノメチル置換ポリビニルフェノール」と記す。「R1X55928」は、Phone-Foulenより市販されているエポキシ樹脂分散液であって、これらの実施例における成分(D)として、図一的に用いられ、このエポキシ樹脂分散液は、供給者によれば、主として、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルのポリマーの分散液であって、このポリマーは、そのエポキシ基の一部がヒドロキシ基に変換され、かつその分子端が、リン酸エステル化されたものである。濃縮物は、一般に、所望量の水の大半に、酸性成分を添加し、次に、金属および/又は金属塩又は酸化物を添加して溶解するが、マンガン(II)酸化物が用いられたときには、このマンガン(II)酸化物は最後に添加し、次に有機酸形成剤を溶解し、次にシリカが使用されるときはこれを溶解し、最後に、過酸化水素が使用されるときは、それを溶解することによって調製される。

【0042】表1および表2中の一部の組成物に含まれる金属および/又は、酸成分と反応して、カチオンを生成し、それは、成分(B)の一部をなす。またこれらの表に記載されている酸化バナジウムおよびシリカは、フルオロチタン酸および/又は過酸化水素の一部と反応し、上記の成分(G)を生成するものと思われる。例えば、表1に示されている濃縮組成物No. 9に、酸化バナジウムおよび過酸化水素が添加されるとき、この部分組成物が既にフルオロチタン酸およびリン酸を含んでいるが、しかしマンガン(II)酸化物を含まない場合、この混合物は溶解し、赤味褐色の溶液を形成する。この色は、過酸基配位子を含むある種のバナジウム錯化合物の既知の色である。マンガン(II)酸化物が添加された後、ガスがはげしく発生する。このガスは酸素であると認められる。そして、溶液は緑色になる。この溶液に、た

(9)

特開平7-145486

15

16

とえ少量でも過酸化水素が添加されると、赤褐色となる。  
【0043】

【表1】

選種組成物の組成

成分	選種組成物No.	選種組成物中の成分の含有量(重量部)										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
脱イオン水		643	645	641	635	645	647	640	638	634	648	648
80% $H_2TiF_6$ 水溶液		81	80	81	80	80	80	80	82	82	81	80
75% $H_2PO_4$ 水溶液		48	48	47	45	48	46	48	47	45	45	46
アミノメチル-置換ポリビニルフェノール		204	204	208	204	204	204	203	208	201	204	204
炭酸マグネシウム( $MgCO_3$ )		20	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-
マンガンの(II)酸化物( $MnO$ )		-	24	21	-	20	20	20	24.4	24	-	24
炭酸亜鉛( $ZnCO_3$ )		-	-	4	-	-	-	-	-	-	-	-
炭酸コバルト(II)( $CoCO_3$ )		-	-	-	34	4	-	-	-	-	-	-
$IrO_3$ の40%と化学量論的に等量の塩基性炭酸ジルコニウム		-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-
金属粉末		-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-
金属粉末		-	-	-	-	-	-	-	0.8	-	-	-
バナジウム(V)酸化物( $V_2O_5$ )		-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-
30% $H_2O_2$ 水溶液		-	-	-	-	-	-	-	-	8	-	-

【0044】

【表2】

選種組成物の組成

成分	選種組成物No.	選種組成物中の成分の含有量(重量部)									
		12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
脱イオン水		641	636	638	646	647	692	701	697	686	457
80% $H_2TiF_6$ 水溶液		81	84	80	80	80	84	58	80	84	-
75% $H_2PO_4$ 水溶液		47	48	48	46	45	-	45	46	-	45
アミノメチル置換ポリビニル フェノール		208	205	204	204	204	204	204	-	-	204
R195928エポキシ樹脂分散液 (Rhox-Powleac製、固形分40%)		-	-	-	-	-	-	-	153	232	-
炭酸ニッケル( $NiCO_3$ )		-	35	-	-	-	-	-	-	-	-
マンガンの(II)酸化物( $MnO$ )		21	-	-	20	20	-	-	24	-	-
炭酸亜鉛( $ZnCO_3$ )		4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
炭酸コバルト(II)( $CoCO_3$ )		-	-	34	4	-	-	-	-	-	-
金属粉末		-	-	-	-	3	-	-	-	-	-
$IrO_3$ の40%と化学量論的に等 量の塩基性炭酸ジルコニウム		-	-	-	-	-	15	-	-	15	-
シリカ( $SiO_2$ ) (商標: Cab-O-Sil N-5)		-	-	-	-	-	5	-	-	5	-
30% $H_2O_2$ 水溶液		-	290	-	-	-	-	-	-	-	294

【0045】選種物から実用組成物の調製

前記選種組成物を、脱イオン水により希釈し、或る場合には、追加成分を添加して、実用組成物を調製した。その詳細を表3に示す。組成物No. 16は、調製直後には、本発明の組成物ではない。何故ならば、それは成分(B)を含んでいないからである。しかし、この組成物

を、冷間圧延鋼材に塗布すると、鋼材がはげしく反応溶解し、十分な量の鉄が組成物に溶解込み、本発明の機能を有する実用組成物となる。

【0046】

【表3】

実施例 No.	実用組成物の組成 (重量部)					
	親イオン 水	親 組成物 (*)	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 水溶液	75% H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 水溶液	1-ヒドロ キシエチ ル-2-ジ メチルア ミン	43% HF 水溶液
1	166	34	—	—	—	—
2	166	34	—	—	—	—
3	166	34	—	—	—	—
4	172	28	—	—	—	—
5	172	28	—	—	—	—
6	172	28	—	—	—	—
7	172	28	—	—	—	—
8	172	28	—	—	—	—
9	172	28	—	—	—	—
10	166	34	10	—	—	—
11	166	34	10	—	—	—
12	166	34	10	—	—	—
13	166	34	—	—	—	—
14	166	34	10	—	—	—
15	166	34	10	—	—	—
16	166	34	10	—	—	—
17a	171	29	8.5	0.77	—	—
17b	171	29	8.5	—	0.85	—
18	171	30	8.8	—	—	—
19	172	28	10	—	—	—
20	170	30	10	1.3	—	—
21a	166	34	—	—	—	—
21b	166	34	—	—	—	0.5
21c	166	34	—	—	—	1.0

【0047】(表3の註)表3において、各実用組成物に用いられた諸組成物は、実用組成物と同一の番号

(数字)を有するものである。表中の空欄は、当該実用組成物に、記載の成分が含まれていないことを示し、この実用組成物が、処理すべき基材と接触する時にこの実用組成物に他の成分は添加されなかった。組成物21a～21cは比較例である。

#### 【0048】一般プロセス条件およびテスト方法

冷間圧延鋼板を、22g/リットルのPARCO CL EANER 338 (商標, Parker & Amchem Division of Henkel Corp., Madison Heights, Michigan, USA製)を含む水性洗浄液を用いて、60℃において15秒間スプレー洗浄した。この洗浄の後、この鋼板を熱水によりすすぎ洗いし、絞り、乾燥し、その後下記実施例および比較例の各々について記載された酸性水性組成物によりロール塗布した。この塗布された液層を、赤外線乾燥器中において、金属ビーク温度が約50℃に達するようにしてフラッシュ乾燥した。

【0049】被覆層の単位面積当りの重量は、各サンプルについて、被覆層を塩酸水溶液中に溶解し、得られた溶液中のチタン含有量を、特定元素の定量測定に用いられる誘導結合プラズマ分光法により測定することにより、測定された。

【0050】乾燥後、鋼板を、製造業者の指示に従って、通常の塗料又は塗料系により通を通り被覆した。下記表に記載された塗料系およびその成分を使用した。

塗料系A—High Reflectance White Polyester Paint 408-1-W-249 (商標), Specialty Coatings社製。

塗料系B—60G Metalux Black Polyester Paint 408-1-K-247 (商標), Specialty Coatings社製。

塗料系C—60G Newell White Paint 408-1-W-976 (商標), Specialty Coatings社製。

59 【0061】試験

(11)

特開平7-145486

19

20

T-曲げ試験…ASTM D4146-83法による  
衝撃試験…ASTM D2794-84E法による  
衝撃力: 140インチポンド

塩水噴霧試験…ASTM B-117-90法による  
168時間

クランプ係数

【0052】対比試験 (対比例)

対比試験用組成物として、BONDERITE 140

2W (商標、Parker & Amchem Di

v., Hankel社, Madison Height 10

z, Michigan, USA) を用い、塗布型クロメ  
ート処理を行った。この塗布用組成物を他の実施例と同  
様に、製造業者の指示通りに露製し、使用した。

【0053】対比例、実施例およびその他の比較例の結  
果を表4および5に示す。本発明による実施例の結果  
は、良好で6価のクロムを含有する対比例よりもすぐれ  
ていた。

【0054】

【表4】

実 施 例 No.	塗 層 厚 μm/g <sup>2</sup>	試 験 結 果								
		塗 料 系 A			塗 料 系 B			塗 料 系 C		
		T-曲げ テスト	衝 撃 テスト	塩水噴霧 テスト	T-曲げ テスト	衝 撃 テスト	塩水噴霧 テスト	T-曲げ テスト	衝 撃 テスト	塩水噴霧 テスト
1	140	9.8	10	1-2	10	10	2-4	10	10	1-2
2	140	9.8	10	1-2	-	-	-	-	-	-
3	140	9.8	10	1-3	-	-	-	-	-	-
4	200	9.8	10	1-2	10	10	2-4	9.9	10	0-1 <sup>20</sup>
5	180	9.9	10	0-1	9.8	10	2-3	9.9	10	0-1
6	140	9.0	10	0-1	9.9	10	1-2	10	10	0-1
7	140	9.9	10	0-1 <sup>20</sup>	8.5	10	2-2	10	10	0-1
8	80	9.8	10	0-1	10	10	2-2	10	10	0-1
9	110	9.8	10	0-1 <sup>20</sup>	10	10	1-1 <sup>20</sup>	10	10	0-1
10	140	9.4	10	0-1	10	10	2-4	10	10	0-1
11	140	9.9	10	0-1	-	-	-	10	10	0-1
12	140	9.9	10	0-1	-	-	-	-	-	-
13	150	9.0	10	0-1 <sup>20</sup>	10	10	3-3	10	10	0-1 <sup>20</sup>
14	200	10	10	0-1 <sup>20</sup>	10	10	4-3	10	10	0-1 <sup>20</sup>
15	180	9.9	10	0-1	9.9	10	3-4	9.9	10	1-1
16	140	9.9	10	1-1	9.9	10	4-4	10	10	0-1 <sup>20</sup>

【0055】

【表5】

(表4の続き)

実 施 例 No.	塗 層 厚 μm/g <sup>2</sup>	試 験 結 果								
		塗 料 系 A			塗 料 系 B			塗 料 系 C		
		T-曲げ テスト	衝 撃 テスト	塩水噴霧 テスト	T-曲げ テスト	衝 撃 テスト	塩水噴霧 テスト	T-曲げ テスト	衝 撃 テスト	塩水噴霧 テスト
17	140	9.8	10	1-1	9.9	10	4-4	10	10	0-1 <sup>20</sup>
17a	150	9.8	10	1-1	10	10	4-5	10	10	1-1
17b	150	9.8	10	1-1	10	10	8-8	10	10	1-1
18	150	9.6	10	1-1	10	10	4-4	10	10	0-2
19	180	9.7	10	3-3	10	10	5-5	10	10	3-3
20	300	8.7	10	0-1	-	-	-	-	-	-
比 較 例	21a	140	10	8-12	10	10	12-15	10	10	0-12
	21b	140	10	14-14	10	10	不能	10	10	不能
	21c	140	9.9	10	18-16	10	10	不能	10	10
対比例1	200	9.9	10	1-1 <sup>20</sup>	10	10	2-3	10	10	0-1 <sup>20</sup>
対比例2	300	10	10	1-2	10	10	2-4	10	10	1-2



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-145486

(43)Date of publication of application : 06.06.1995

---

(51)Int.Cl. C23C 22/36  
C23C 22/80

---

(21)Application number : 06-178164 (71)Applicant : NIPPON PARKERIZING CO LTD

(22)Date of filing : 29.07.1994 (72)Inventor : SHIYOON II DOORAN

---

(30)Priority

Priority number : 93 100533 Priority date : 30.07.1993 Priority country : US

---

(54) COMPOSITION FOR SURFACE TREATMENT OF METAL AND TREATING METHOD

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a liquid compsn. with which surface of metal material can be treated without using hexavalent chromium by constituting the liquid compsn. of water, specified component, specified amt. of anion and acid component.

CONSTITUTION: The water-base compsn. for surface treatment of metals consists of water and the following components. (A) Component comprising  $\geq 0.01$  mol/kg fluorometal acid anions. The anions include F and at least one element selected from Ti, Hf, etc. (B) Component comprising bivalent or quadrivalent cations selected from Co, Mg, etc. (C) Component comprising one kind of anion selected from phosphorus-contg. inorg. oxy-anions by  $\geq 0.015$  mol/kg calculated as phosphorus. (D) Component comprising one kind of compd. selected from  $\geq 0.10\%$  water-soluble org. polymers. (E) Acid component. Thereby, surface of metal material can be treated substantially without using a material which is harmful for environment.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3606605

[Date of registration] 15.10.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]









## NOTICES \*

0 and HP11 are not responsible for any errors caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original exactly.

\*\*\* shows the word which can not be translated.  
in the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## Detailed Description of the Invention

[0001] Industrial Application] This invention processes the front face of a metallic material, and said inversion coating forms the substratum which excelled for the next paint about the acid aqueous liquefied constituent and art which form a conversion coating layer. This invention is able to process the zinc alloy ingredient containing the zinc more than ferrous material and bivalent-iron steel ingredient, zinc ingredient, and 50 atom % and the aluminum alloy ingredient which contains the aluminum more than aluminum ingredient and 50 atom % in a list; for this metallic material front face, it is desirable that it is what consists of an ingredient which contains iron as a principal component, and it is most desirable that it is what consists of cold rolling steel materials.

[0002] description of the Prior Art] Very various ingredients useful in order to attain the same purpose this invention in the advanced technology are taught. However, the many contain on an environment the chromium of 6 \*\* which are not desirable.

[0003] problems to be Solved by the Invention] This invention tends to offer the constituent and art which can process a metallic material front face, without using substantially the chromium of 6 ; and other ingredients, for example, the ingredient which does damage to an environment like ferricyanide.

[0004] Means for Solving the Problem] Only sufficiently long time amount contacts the constituent stated to the following in detail at sufficiently high temperature on a metallic material front face especially, it was found out that the active metal ingredient front face to which the inversional covering processing was performed by organic binder content protection enveloping agent, such as a coating or lacquer, and the corrosion resistance which was excellent in the front face of a ferrous material and other iron content ingredients especially can be given, the plates so that a uniform layer may be formed, next it is desirable to dry this, without giving \*\*\* washing on said metallic material front face.

[0005] The aqueous liquid constituent for metal finishing concerning this invention The component which serves as water for the fluoro metal acid anion beyond following component: ) 0.010 mol/kg, however each of this anion (i) Four or more fluorine atoms and (ii) titanium, a boron, silicon, aluminum, and boron are included. (B) Cobalt, magnesium, manganese, zinc, steel, tin, copper. The component which consists of a divalent or tetravalent cation chosen from a group which consists of a zirconium, iron, and strontium, however, the ratio to the total number of anions of said fluoro metal acid anion component (A) of the total number of cations is cation component (B) -- 1.5 or more -- however it converts into (C) \*\*\* which is 3.1 or is. 0.015 mols/kg or more The component which consists of at least one sort of anions chosen from the group which consists of a \*\*\* content inorganic oxy-anion and a phosphoric acid

anion. (D) The component which consists of at least one sort chosen from the group which consists of 0.10% or more of a water-soluble organic polymer, a water-dispersion organic polymer, and polymer plasticity resin. However, there is the ratio of the solid content content of said fluoro metal acid anion component (A) of the solid content content of this component (D), and it contains (E) acid component within the limits of 1.2-3.1.

[0006] The aqueous liquefied constituent of this invention -- setting -- the anion of said fluoro metal acid anion component (A) -- further (iii) -- ion -- volcanism -- it was chosen out of the group which consists of a hydrogen atom and a (iv) oxygen atom -- you may have 1 member at least.

[0007] The component which the aqueous liquefied constituent of this invention becomes from the oxidizer by which the following addition component (F) dissolution was carried out further. The component which consists of the (G) dissolution or a complex compound which was distributed and was stabilized to precipitation, however this complex compound And said a part of fluoro metal acid anion component (A) In a metallic element and a metalloid element, and a list, these metals and the oxide of a metalloid element, it is obtained by the reaction with at least one sort of ingredients chosen from the group which consists of a hydroxide and a carbonate, and this resultant may contain one or more sorts chosen since it differs from what exists in a solution as said a part of cation component (B).

[0008] In one embodiment (a) of the above-mentioned aqueous liquefied constituent of this invention said component (A) it consists of at least one sort chosen from the fluoro titanio-acid anion and the fluoro zirconic acid anion. Said 60% or more of component (B) is the cation of the element chosen from the group which consists of cobalt, nickel, manganese, and magnesium. The ratio to the total number of anions in said component (A) of the total number of cations in this component (B) it consists of 1 member at least, it is 1.5 or more and 5.2 or less, and said component (C) was chosen from an orthochromatic phosphoric acid anion, the phosphite anion, the hypophosphorous acid anion, the phosphonic acid anion, and the PBO phosphoric acid anion -- Said component (D) An epoxy resin, aminoplast resin, tannin, Phenol-formaldehyde resin and a vinyl phenol (However, the alkyl aminomethyl radical of sufficient amount for the phenol ring or a permutation alkyl aminomethyl radical is permitted.) It consists of at least one sort chosen from the polymer of what has at least 1% of water solubility, or water-dispersion. What this ratio to the solid content content in said component (A) of the organic polymer in this component (D) or the solid content content of polymer plasticity resin is within the limits of 0.75:1.0 to 1.9:1.0 is desirable.

[0009] Said component (A) consists of a fluoro titanio-acid anion in the embodiment (b) of the aqueous liquefied constituent of this invention. Said 60% or more of component (B) consists of a cation of at least one sort of elements chosen from the group which consists of cobalt, nickel, and manganese. The ratio to the total number of anions in said component (A) of the total number of cations in this component (B) are 1.3 or more and 10.7 or less, and the amount of said component (C) converts into \*\*\*. It is 0.30-0.75 mols/kg. Said component (D) in an epoxy resin list general formula: -- y-(N-R1-N-R2-aminomethyl)-4-hydroxystyrene -- [ -- however, the inside y of a formula The integer of 2, 3, 5, or 6 is expressed, and it is R1. The alkyl group containing 1-4 carbon atom is expressed. R2 [ and ] -- general formula: -- one or more sorts of polymers of] showing the substituent expressed with H(COOH) n CH2- (n expresses the integer of 1-7 among a formula) -- And it consists of one or more sorts chosen from the copolymer, and said permutation styrene polymer is what has the average molecular weight of 700-70000 within the limits. The concentration of said component (D) is 4.5 - 7.5%, and it is desirable that the ratio to the solid content content in said component (A) of the organic polymer in said component (D) and the solid content content of polymer plasticity resin is within the limits of 0.90:1.0 to 1.6:1.0.

[0010] The component to which this art of the surface of metal concerning this invention serves as following process (I) water from a following component (A) fluoro metal acid anion, however each of this anion (i) Four or more fluorine atoms and (ii) titanium, a zirconium, One or more atoms of the element chosen from the group which consists of a hafnium, silicon, aluminum, and boron are included. (B) Cobalt, magnesium, manganese, zinc, nickel, tin, copper. The component



which consists of a divalent or tetravalent cation chosen from the group which consists of a cerium, iron, and strontium. However, the ratios to the total number of anions of said fluoro acid anion component (A) of the total number of cations of this cation component (B) are 5 or more and 3:1 or less. (C) The component which consists of at least one sort of anions chosen from the group which consists of a \*\*\* content inorganic oxy-anion and a phosphoric acid anion. (D) In the liquefied constituent containing the component which consists of at least one sort chosen from the group which consists of a water-soluble organic polymer, a water-dispersible organic polymer, and polymer plasticity resin, and (E) acid component. The amount of acid component (E) is made into sufficient amount to adjust the pH value of said liquefied constituent to 0.5-5.0. The process which dries without middle \*\*\*\*\* washing the enveloping layer formed on the front face of said metallic material according to that a uniform enveloping layer may be substantially formed in a metallic material front face is included.

[011] In the art of this invention --- setting --- the anion of said fluoro metal acid anion component (B) of said liquid constituent --- further (iii) --- ion --- voltism --- it was chosen out of the group which consists of a hydrogen atom and a (iv) oxygen atom --- you may have 1 member at least. [012] The component which said liquefied constituent becomes from the oxidizer by which the following addition component (F) dissolution was carried out further in this invention approach, the component which consists of the (G) dissolution or a complex compound which was substituted and was stabilized to precipitation, however this complex compound And said a part fluoro metal acid anion component (A) In a metallic element and a metalloid element, and a t, these metals and the oxide of a metalloid element. It is obtained by the reaction with at least one sort of ingredients chosen from the group which consists of a hydroxide and a carbonate, and this resultant may contain one or more sorts chosen since it differs from what exists in a lation as said a part of cation component (B).

[013] In the liquefied constituent used for said process (I) which can set the art of this invention like 1 operative condition The concentration of said component (A) is 0.010 mols/kg or more. The total number of cations in said component (B). The ratios to the total number of anions in said component (A) are 1.5 or more and 3:1 or less, the concentration of said component (C) converts into \*\*\*\*, and is 0.015 mols/kg or more, and it is desirable that the concentration of said component (D) is 0.10% or more.

[014] In said liquefied constituent used for said process (I) in the art of this invention Said component (A) consists of at least one sort chosen from the fluoro thianic-acid anion and the fluoro zirconic acid anion. The concentration of said component (A) is 0.020 mols/kg or more, and said 50% or more of component (B) It is the cation of the element chosen from the group which consists of cobalt, nickel, manganese, and magnesium. The ratios of the total number of anions in said component (A) of the total number of cations in this component (B) are 1.3 or more and 5:2 or less. Said component (C) An orthochromatic phosphoric acid anion, a phosphite ion, a hypophosphorous acid anion. It consists of 1 member at least it was chosen out of the phosphonic acid anion and the PIRFO phosphoric acid anion --- And the concentration of this component (C) converts into \*\*\*\*, and is 0.030 mols/kg or more. Said component (D) And an alkoxy resin, aminoplast resin, tannin, Phenol-formaldehyde resin and a vinyl phenol (However, a alkyl aminomethyl radical of sufficient amount for this phenol ring or a permination alkyl aminomethyl radical is permuted.) It consists of at least one selected sort, the polymer of what is at least 1% of water solubility, or water-dispersion --- since --- The ratio to the solid content in said component (A) of the organic polymer in this component (D) or the solid content of polymer plasticity resin is within the limits of 1:2-3:1, and it is desirable that the concentration of said component (D) is 0.20% or more.

[015] In said liquefied constituent used for said process (I) of the art of this invention The concentration of said component (A) is 0.025 mols/kg or more. Said component (B) It consists of cation of at least one sort of elements chosen from the group which consists of cobalt, nickel, and manganese. The ratios to the total number of anions in said component (A) of the total number of cations in this component (B) are 1:3 or more and 10:7 or less, and the concentration of said component (C) converts into \*\*\*\*\* 0.0380 mols/kg or more --- it is --- said component

(D) --- an epoxy resin list --- general formulay-(N-R1-N-R2-aminomethyl)-4-hydroxystyrene --- [--- however, y The integer of 2, 3, 5, or 6 is expressed, and it is R1. The alkyl group containing 1 - 4 carbon atom is expressed. And R2 General formula : [ One or more sorts of polymers of]] showing the substituent expressed with H(CHOH) n CH2- (n expresses the integer of 1-7 among a formula). ] And it consists of one or more sorts chosen from the copolymer, and said permination styrene polymer is what has the average molecular weight of 700-70,000 within the limits. The ratio to the solid content in said component (A) of the organic polymer in said component (D) and the solid content of polymer plasticity resin is within the limits of 0.75:1.0 to 1.9:1.0, and, as for the concentration of said component (D), it is desirable that it is 0.25% or more.

[0016] In the liquefied constituent used for said process (I) of the art of this invention The concentration of said component (A) is 0.032 mols/kg or more. The total number of cations in said component (B). The ratios to the total number of anions in said component (A) are 2.5 or more and 5:4 or less. The concentration of said component (C) converts into \*\*\*\*, and is 0.045 mols/kg or less, and said component (D) --- said general formulay-(N-R1-N-R2-aminomethyl)-4-hydroxystyrene --- [--- however The inside y of a formula expresses the integer of 2, 3, 5, or 6, and is R1. A methyl group is expressed. R2 It consists of one or more sorts chosen from one or more sorts of the polymers and copolymers of general formula. (this substituent expressed with H(CHOH) n CH2- (however, the inside n of a formula expresses the integer of 4-6) is expressed). Said permination styrene polymer is what has the average molecular weight of 3000-20,000 within the limits. The ratio to the solid content in said component (A) of the organic polymer in said component (D) and the solid content of polymer plasticity resin is within the limits of 0.80:1 to 1.6:1, and it is desirable that the concentration of said component (D) is 0.35% or more.

[0017] In said liquefied constituent used for said process (I) of the art of this invention The ratio to the total number of anions in said component (A) of the total number of cations in said component (B) 2.5 or more However, it is 1:1.0 or less, and it is desirable that the ratio to the solid content of said component (A) of the solid content of the said organic polymer and polymer plasticity resin in said component (D) is within the limits of 1.07:1 to 1.47:1. [0018] The amount of the desiccation enveloping layer which said metallic materials are sold rolling steel materials, and was formed of said process (II) in the art of this invention is 5 - 500 mg/m<sup>2</sup>. It is desirable that it is in within the limits.

[0019] The art of this invention --- said process (I) and (II) --- in addition, the process which washes said metallic material front face before said (III) process (I) and (IV) --- the process which covers said processed metallic material front face with the protection enveloping layer containing an organic binder after said process (II) may be included.

[0020] The above-mentioned component does not need to be obtained from a chemical with the separate all, for example, the thing which being added in the form of a corresponding acid is [both a fluoro metal acid anion and a \*\*\*\*-content anion] desirable, and has an acid for (Components E) --- generally the same is said of the all. Moreover, when the acidity of this invention constituent is fully high, a component (B) may be constituted by the anion eluted from the base when the base in contact with the constituent of a parenthesis contains iron as a generated part, and this liquefied constituent contacts a base first, the component (B) does not need to exist in this liquefied constituent.

[0021] The practical use constituent with which the various embodiments of this invention are directly used for metalizing, in the approach and list which process a metal with the concentrate which can dilute bywater and can prepare the above-mentioned practical use constituent, and the constituent of this invention, like for example, pre-defecation and \*\*\*\*\* washing it is a thing including the approach of the wide sense which contains like the additional processing of itself known. The approach of said wide sense This overcoat process forms the organic binder content protection enveloping layer which covers the surface of metal processed according to the embodiment of the narrow sense of this invention including the painting process which makes the useful following process especially, or the same overcoat process. The product (goods) which has the front face processed by the approach of this invention is also contained





than the limits of this invention.

[022] Except for the claim and the example, or the matter specially indicated on this application specification, as all the numeric values under publication which shows the conditions of the amount of an ingredient or a reaction, and/or use understand the range of this invention most fully, they should be understood as the thing including the range approximated to it. It is desirable to carry out within the limits of numerical limitation of a publication on specifications merely. As long as there is especially no notice, moreover, "percent", the "section", and the use of a "ratio" it is that in which the vocabulary "a polymer" includes oligomer based on light. Moreover, the publication about the group (a group or class) of a desirable ingredient is able in order to attain the desired end about this invention or two or more mixture with the other member of the group concerned also includes that they are a suitable thing or a desirable thing like them, and the publication of the constituent in the chemistry vocabulary it is a thing relevant to the component at the time of the addition to either of the combination indicated by a detail in the letter. It is detailed publication of the ingredient which does not necessarily initiate the chemical interaction between the components of the mixture when being mixed, it is in the condition of ion as a whole. The counter ion which included the case where sufficient quantity of opposite ion existed since the constituent was carbonated electrically, before was indicated. It is desirable that it is chosen as much as possible from her counter ions specified clearly that it is in an ionic state, and such a counter ion may be easily chosen except for the counter ion which acts on that said purpose of this invention may be spoiled. Moreover, the vocabulary "a mol" and its variable are applied to the chemical species selfed according to the number and class of the shape of an element, the shape of ion, and existing atom, and the compound with which the molecule is fully specified.

[023]

unction] As for the constituent applied to this invention specified as mentioned above for various reasons, in the conventional technique, it is desirable that the various components used in the constituent used for the same purpose as this invention are not included substantially. Then the constituent of this invention connects directly on the surface of a metallic material by is invention approach especially. The following component contained in this constituent, i.e., chromium of 6 \*\* a ferriyanide, The anion containing ferrocyanide, a sulfate and a sulfonic acid, molybdenum, or a tungsten. An alkali-cation and an ammonium cation, a pyrazole compound, in sugar, a glucoside and its salt, a glycerol, alpha-GURUKO oenanthic acid and salt, and a list, each of myo inositol phosphoric ester, and its salt it is desirable that it is 1.0% or less, 0.35% or less, 0.10% or less, 0.08% or less, 0.04% or less, 0.02% or less, 0.01% or less, 0.01% or less, or 0.002% or less, and this desirability increases, so that the above-mentioned numeric value becomes small.

[024] Furthermore, when it contains like additional processing other than desiccation of the constituent layer applied on the metallic material front face as mentioned above in the art of this invention, it sets like such additional processing. The chromium content of 6 \*\* of a constituent contact with the surface of metal concerned it is desirable that it is 1.0% or less, 0.35% or less, 0.10% or less, 0.08% or less, 0.04% or less, 0.02% or less, 0.01% or less, 0.003% or less, 0.001% or less, or 0.0002% or less, and this desirability increases, so that the above-mentioned numeric value becomes small. However, the last protective covering system containing an organic binder at the last protective covering system which includes an undercoat coat if it states in more detail may contain the chromium of 6 \*\* as the component. Generally the above-mentioned hexavalent chromium in such a protection enveloping layer is appropriately shut up with an organic binder, and the bad impact to an environment is avoided by it.

[025] It is desirable that this invention sets like 1 operative condition, and the acid above positivity constituents are applied to a metallic material front face, and are dried in a short time on this front face. In order to promote this invention approach, when heating is used, the time count of the process which applies said liquefied constituent to a metallic material front face, and the process which dries said liquefied constituent layer on this front face it is desirable that it is less than 25 seconds, less than 15 seconds, less than 9 seconds, less than 7 seconds, less than 4 seconds, less than 3 seconds, less than 1.8 seconds, less than 1.0 seconds, or less than

0.7 seconds, and this time amount is as desirable as a short paddle. In order to complete this invention approach quickly, it is desirable to apply to the metallic material front face which warmed the acid aqueous constituent used for this invention approach. In this case, after defecating a metallic material front face and carrying out \*\*\*\*\* washing with hot water, before processing with the aqueous constituent of this invention, infrared heating or microwave exposure heating, and/or heat transfer (convection current) heating are extremely performed in a short time, and the enveloping layer applied by it is dried very quickly. In such a situation, as for the maximum temperature on the front face of a metallic material, it is desirable that it is within the limits of 30-200 degrees C, and it is more desirable that it is within the limits which is 40-30 degrees C.

[0026] When time amount can be used the bottom calmly, in technical effectiveness, it is equivalent, and the constituent of this invention may be applied to a metallic material front face in either embodiments of this invention which may be satisfied, and you may make it dry at the temperature of 40 degrees C or less in the economical cost which can be permitted. In this case, there is no concrete advantage about quick drying.

[0027] Mainly depending on the amount of sum total desiccation of the active ingredient per unit area of the processed front face, it depends for the effectiveness of the art concerning this invention on the properties and these mutual ratios of an active ingredient rather than the concentration of the used acid aqueous constituent. Therefore, the front face which should be covered is a continuous flat sheet or a coil, and when a controllable covering technique is used for a precision like a roll coater, a concentration constituent may be effectively used for direct spreading by comparison small capacity per unit area. On the other hand, in order to give [ rather than ] viscous covering liquid including the active ingredient of \*\*\*\* takes doses depending on the class of covering equipment, it is sometimes effective like the above to dilute an acid aqueous constituent more and to use it. As a common guide, a practical use constituent receives this constituent whole quantity. A component (A) it is desirable to contain by the concentration of 0.010 mols [ kg ] / or more, 0.020 mols [ kg ] / or more, 0.026 mols [ kg ] / or more, and 0.032 mols [ kg ] / or more, and it converts a component (C) into \*\*\*\*, 0.015 mols [ kg ] / or more, 0.030 mols [ kg ] / or more, and 0.038 mols/kg or more. Or it is desirable to contain by the concentration of 0.045 mols/kg or more, and it is desirable that a component (D) is included with 0.10% or more, 0.20% or more, 0.26% or more, or 0.35% or more of solid content, and the above-mentioned numeric value is as desirable that it becomes large in order of the publication. In order that the uniform coat (film) of the practical use constituent formed on the front face of a metallic material especially of the art of this invention may measure comparatively thinly on the occasion of use of a practical use constituent, when control of covering is performed sufficiently correctly, it is fully practical to use the practical use constituent which contains these active ingredients by one 5 to 10 times the amount of this generally.

[0028] the front face on which, as for the amount of the constituent applied by this invention, the total quantity (after desiccation) is processed --- receiving --- 5 ~ 500 mg/m<sup>2</sup> being set up so that it may become --- desirable --- 10 ~ 400 mg/m<sup>2</sup> it is --- things --- more --- desirable --- 50 ~ 300 mg/m<sup>2</sup> it is --- things are still more desirable. You may control by measuring the sum total weight or mass of a metal atom in the anion of the component (A) which could act as the monitor of the total quantity of the protective film formed by this invention approach suitably, and was defined as mentioned above. The amount of these metal atoms may be measured by either of several sorts of proper analysis techniques known by this contractor. The general most reliable measuring method includes dissolving the enveloping layer extracted from the predetermined area of the covered base, and measuring the content of the target metal in the obtained solution. The above-mentioned total quantity is computable from the known relation between the amount of the metal in a component (A), and the total quantity of all the constituents that remain after desiccation.

[0029] As a source of supply of the active ingredient for preparing the practical use constituent diluted more as a direct practical use constituent, in the concentration acidity aqueous constituent which should be used for this invention, as for the concentration of an above-



tioned component (A), it is desirable that it is 0.15-1.0 mols/kg, and it is more desirable that it is 0.30-0.75 mols/kg.

[030] Ha should understand the component (C) specified above as what includes the following organic acid which may exist in a constituent, and all its salt. Hypophosphorous acid (H3 PO2), orthochromic phosphite (H3 PO3), PIPO phosphoric acid (H4 P2 O7), orthochromic phosphoric acid (H3 PO4), Trinoli phosphoric acid (H5 P3 O10), and phosphoric acid condensed the gas with which it is expressed by general formula:  $HX \cdot x + 2PX \cdot O3X + 1$  (however, x in a formula presses a larger positive integer than 3). Moreover, a component (C) includes all the phosphonic acid and its salt. In a concentration constituent, the concentration of the component, [all] a constituent (C) is converted into \*\*%, it is desirable that it is 0.15-1.0 mols/kg, and it more desirable that it is 0.30-0.75 mols/kg.

[031] Generally, for a component (C), an inorganic phosphoric acid salt especially an orthochromic phosphoric acid salt, phosphite, hypophosphite, and/or a PIPO phosphoric acid are desirable, and especially an orthochromic phosphoric acid salt is desirable for it. The reason is that these are more economical. Phosphonate is also suitable for a component (C), and is advantageous when using with water with a very high degree of hardness. The reason is that asphenate is a more effective chelating agent to calcium ion. The stability over the acids containing \*\*\*\* which has less than five valence, and the oxidizer of the salt is lower than other ings, therefore these are not much desirable to the constituent of this invention containing oxidizer.

[032] Preferably, components (D) are an epoxy resin, aminoplast resin (for example, melamine-maleimide resin and formaldehyde resin), tannin, phenol-formaldehyde resin, and the polymer a vinyl phenol, and it is desirable to be chosen out of the group which consists of what has a alkyl-aminomethyl radical of sufficient amount to make this polymer water solubility or iter-dispersion on that phenol ring or a permutation alkyl-aminomethyl radical, more --- sirable --- a component (D) --- an epoxy resin and/or formula:  $(N-R1-N(R2-aminomethyl)-4-droxy-styrene)_{x-1}$  (however, y among a formula 2, 3, 5, or 6 --- expressing --- R1 the alkyl up which has 1-4 carbon atom --- desirable --- a methyl group --- expressing --- R2 [and] it mule:  $H(COROH)n$  CH2- (however, the inside of a formula and n --- the integer of 1-7 ---) it most desirable for it to be chosen out of one or more sorts of the polymers and/or polymers of a styrene compound which are expressed by [showing the radical of being the eger of 3-5 preferably, and to be chosen out of the polymer and copolymer of the above-mentioned styrene compound. As for the average molecular weight of these polymers, it is sirable that it is within the limits of 700-70,000, and it is more desirable that it is 3,000-20,000. : for the concentration of the component (D) in a concentration constituent, it is desirable that is 1.0 ~ 10%, and it is more desirable that it is 4.5 ~ 7.5%.

[033] When a component (F) is used, as for a component (F), it is desirable to be contained in a practical use constituent with which the oxidation equivalent per 11. of constituents becomes ual to the oxidation equivalent of 0.5 ~ 15% of hydrogen peroxide and the constituent which tains 1.0 ~ 9.0% of hydrogen peroxide more preferably and which is concentration d is applied to this invention. (The vocabulary "the oxidation equivalent" used here is an equal the value which \*\*ed) the number of grams of an oxidizer by the gram equivalent of this idizer.) The equivalent value of an oxidizer is a value which \*\* (ed) with the change value of the amic number of all atoms which changes the atomic number in this oxidizer molecule when the idizer molecule acted the gram-molecular weight of the oxidizer concerned as an oxidizer, and a changing atomic number is usually only one element like the oxygen in a hydrogen peroxide. [034] When the constituent with which said vocabulary "stabilization to precipitation" contains a component (G) about a component (G) is more preferably stored in 25 degrees C for 1000 urs for 100 hours, it means that the precipitation or separation which can be visually detected the clear liquid phase does not occur. The raw material of a component (G) may be prepared adding one or more sorts of a metallic element and/or metalloid elements or those oxides, a droxide, and/or a carbonate to the aqueous constituent containing all or a part of components ). Usually, the chemical reaction accompanying it occurs in the above-mentioned addition and incidence, and the added above-mentioned element, an oxide, a hydroxide, or a carbonate is

changed into a fusibility compound at them. The generation reaction of this fusibility compound can promote a constituent by heating, stirring, or other stirring. Moreover, generation of a fusibility compound is promoted by making a complexing ligand suitable in a constituent, for example, a peroxide, and a fluoride exist. When a concentration constituent is used, the amount of a component (G) Said metallic element, a metalloid element Or the ultimate whole quantity of a concentration constituent is reserved in the oxide of the stoichiometric equivalent, a hydroxide, or a carbonate. In 50/1000 or less, 20/1000 or less, 12/1000 or less, 8/1000 or less, 5/1000 or less, and 4/1000 or less amount More is desirable than the amount generated by adding to said concentration constituent, and this value is more desirable so that it becomes small in above order. When a component (G) is used into a concentration constituent, independently the amount Said metal, a metalloid element or the oxide of the stoichiometric equivalent, a hydroxide, or a carbonate receives the ultimate whole quantity of said concentration constituent. It is desirable that they are the amount generated by adding to said concentration constituent in 0.1/1000 or more, 0.20/1000 or more, 0.50/1000 or more, and 1.0/1000 or more amount and more than tales doses, and this value is so desirable that it becomes large at the above-mentioned order.

[0335] The practical use constituent concerning this invention may be applied to the piece of metalworking, and may be dried by the proper approach on it, and each of this approach is easily clear to this contractor. For example, covering a metal with a liquefied cost (film) can carry out between the approach immersed into the liquefied constituent in a container in this surface of metal, the approach of carrying out the spray of the constituent on that front face, the lower roller immersed in the liquefied constituent in a container, and the top tread rollers on it by the approach of passing said surface of metal, the other approaches, and the compound approach of these approaches. A part for the excess of a liquefied constituent which remains on a surface of metal before desiccation may be removed before desiccation depending on any of a proper approach, for example, the flowing-down drainage under the effect of gravity, the approach of extracting between rolls, and others they are. Desiccation may be performed by proper approach like a hot-air-drying furnace, an infrared exposure, and microwave heating.

[0336] It is like a sheet and a coil stock --- flat --- especially --- continuation --- the flat piece of processing --- receiving --- various kinds --- generally it is desirable to apply with the roller arranged by the proper array and then to dry in another process. Although a constituent may be which temperature which exists liquefied, if the convenience and economical efficiency of spreading by roller coating are taken into consideration, as for the temperature in the case of spreading of a liquefied constituent, it is desirable that it is generally a room temperature, for example, 20 degrees C ~ 30 degrees C. In continuation processing of a coil, case [is / like / the many / a quick process is desirable and / a parenthesis ], generally, it is desirable that dry with infrared exposure heating and this attains above-mentioned metal peak temperature within the limits.

[0337] In other modes, when the configuration of a base is not suitable for roll covering especially, the spray of the constituent is carried out on the surface of a base, and this actuation cycle may be repeated by making it dry on a base until the thickness of an enveloping layer reaches a request value (generally measured in the unit of mg/m2). It sets to actuation of this kind, and it is desirable that the temperature of the metal base front face during spreading of a practical use constituent is 20-300 degrees C, and it is 1 it is more desirable that it is 30-100 degrees C, and [much more desirable that it is 30-30 degrees C.

[0338] Preferably, the metallic material front face processed by this invention approach washes a contamination especially an organic contamination and dissimilar metal powder, and/or the thing containing them first, and is defatted. Such defatation is attained by the approach which suited the specific class of metal base which it is known by this contractor and should be processed. For example, about a galvanization steel-materials front face, the alkaline cleaner with which the former heated this base washes, \*\*\*\* washing is carried out, it extracts and the thing which is hot water and to dry is the most desirable. About aluminum material, before making the acid above-mentioned aqueous constituent contact, it is most desirable to contact first the front face which should be processed by the alkaline cleaner which the former heated, then it to carry out \*\*\*\*\* washing with hot water, and to make the acid rinse for carbonation









[046]

Table 3]

実施例 No.	酸 水	炭素組成物の割合 (重量%)				1-エチル キニジン リン酸 水溶液	48%
		炭素 組成物 (*)	炭素 組成物 (*)	炭素 組成物 (*)	炭素 組成物 (*)		
1	100	34	—	—	—	—	—
2	100	34	—	—	—	—	—
3	100	34	—	—	—	—	—
4	172	28	—	—	—	—	—
5	172	28	—	—	—	—	—
6	172	28	—	—	—	—	—
7	172	28	—	—	—	—	—
8	172	28	—	—	—	—	—
9	172	28	—	—	—	—	—
10	166	34	10	—	—	—	—
11	166	34	10	—	—	—	—
12	166	34	10	—	—	—	—
13	166	34	—	—	—	—	—
14	166	34	10	—	—	—	—
15	166	34	10	—	—	—	—
16	166	34	10	—	—	—	—
17a	171	29	8.5	0.77	—	—	—
17b	171	29	8.5	—	—	—	—
18	171	30	8.8	—	—	—	—
19	172	28	10	—	—	—	—
20	170	30	10	1.0	—	—	—
21a	166	34	—	—	—	—	—
21b	166	34	—	—	—	—	—
21c	166	34	—	—	—	—	—

[047] \*\* of Table 3] In Table 3, the concentration constituent used for each practical use constituent has the same number (figure) as a practical use constituent. The blank of front Naka showed that the component of a publication was not contained in the practical use constituent concerned, and other components were not added by this practical use constituent when contacting the base material which this practical use constituent should process. Constituents a-21c are the examples of a comparison.

[048] About general process conditions and the test approach cold rolled steel plate, it is 22g/l. PARCO. In 60 degrees C, spray washing was carried out for 15 seconds using the equosity reagent remover containing CLEANER338 (a trademark, Parker & Amchem Division of InkelCorp, Madison Heights, Michigan, made in USA). Roll coating was carried out with the acid solution constituent with which \*\*\*\*\* washing of this steel plate was carried out with hot water, it was extracted after this washing, it dried and each of the following example and the sample of a comparison was indicated after that. Into the infrared dryer, as metal peak temperature reached 50 degree C of \*\*\*\*, it carried out flush drying of this applied solution layer them.

[049] About each sample, the weight per unit area of an enveloping layer dissolved the enveloping layer into the hydrochloric-acid water solution, and was measured by measuring the

titanium content in the obtained solution by induction connection plasma SUPEKTOROSUKOP used for quantum measurement of a specific element.

[0050] After desiccation, according to directions of a manufacturer, it usually passed along the steel plate by a usual coating or a usual coating system, and it was covered. The coating system indicated in the following table and its component were used.

Coating system A—High Reflectance White PolyesterPaint 408-1-W-249 (trademark). Specialty Product made from Coating.

Coating system B—80Q Metalux Black Polyester Paint 408-1-K-247 (trademark). Specialty Product made from Coating.

Coating system C—80Q Newell White Paint 408-1-W-978 (trademark). Specialty Product made from Coating.

[0051] Trial 1—bending test—ASTM impact test by 4145 to D83 law—ASTM impulse force by the D2794-84El method. 140 inch-pound salt spray test—ASTM 168-hour creep value publication by B-117 -90 law [0052] Contrast trial (example of contrast)

As a constituent for a contrast trial, it is BONDERTITE. Spreading mold chromate treatment was performed using 1402W (a trademark, Parker & Amchem Div., Henkel, Madison Heights, Michigan, USA). Like other examples, this constituent for spreading was prepared and used as the manufacturer directed.

[0053] The result of the example of contrast, an example, and the other examples of a comparison is shown in Tables 4 and 5. The result of the example by this invention was good, and superior to the example of contrast containing the chromium of 6 \*\*.

[0054]

[Table 4]

実施例 No.	炭素組成物 g/m <sup>2</sup>	炭素組成物 A				炭素組成物 B				炭素組成物 C			
		炭素組成物 g/m <sup>2</sup>	炭素組成物 g/m <sup>2</sup>	炭素組成物 g/m <sup>2</sup>	炭素組成物 g/m <sup>2</sup>	炭素組成物 g/m <sup>2</sup>	炭素組成物 g/m <sup>2</sup>	炭素組成物 g/m <sup>2</sup>	炭素組成物 g/m <sup>2</sup>	炭素組成物 g/m <sup>2</sup>	炭素組成物 g/m <sup>2</sup>	炭素組成物 g/m <sup>2</sup>	炭素組成物 g/m <sup>2</sup>
1	140	9.8	10	1-2	10	10	2-4	10	10	10	1-2	—	—
2	140	9.8	10	1-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	140	9.8	10	1-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	200	9.8	10	1-2	10	10	2-4	10	10	10	0-1	—	—
5	180	9.8	10	0-1	10	10	2-4	10	10	10	0-1	—	—
6	140	9.8	10	0-1	10	10	1-2	10	10	10	0-1	—	—
7	140	9.8	10	0-1	10	10	2-4	10	10	10	0-1	—	—
8	90	9.8	10	0-1	10	10	2-4	10	10	10	0-1	—	—
9	110	9.8	10	0-1	10	10	1-1	10	10	10	0-1	—	—
10	140	9.8	10	0-1	10	10	2-4	10	10	10	0-1	—	—
11	140	9.8	10	0-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	140	9.8	10	0-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13	180	9.8	10	0-1	10	10	2-4	10	10	10	0-1	—	—
14	200	16	10	0-1	10	10	2-4	10	10	10	0-1	—	—
15	180	9.8	10	0-1	10	10	2-4	10	10	10	0-1	—	—
16	140	9.8	10	1-1	10	10	2-4	10	10	10	0-1	—	—

[0055]

[Table 5]





(次の表)

実 例	数 値	材 質											
		絶 縁 系 A				絶 縁 系 B				絶 縁 系 C			
		T-絶 縁	新 材	絶 縁	T-絶 縁	新 材	絶 縁	T-絶 縁	新 材	T-絶 縁	新 材	絶 縁	T-絶 縁
例	kg/m <sup>2</sup>	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
16	140	9.9	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
17a	130	9.8	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
17b	150	9.8	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
18	170	9.6	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
19	186	9.7	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
20	206	9.7	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
21a	140	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
21b	140	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
21c	140	9.5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
21d	200	9.8	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
21e	200	9.9	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

translation done.]

